

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-340827**

(43)Date of publication of application : **13.12.1994**

(51)Int.Cl.

**C09D 5/03
C08G 59/16
C09D163/00**

(21)Application number : **06-049165**

(71)Applicant : **HOECHST AG**

(22)Date of filing : **18.03.1994**

(72)Inventor : **MARTEN MANFRED
FINK DIETMAR
GODAU CLAUS**

(30)Priority

Priority number : **93 4309196** Priority date : **22.03.1993** Priority country : **DE**

(54) CURABLE POWDER MIXTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a powder mixture having storage stability and showing clearly high reactivity as compared with a known powder resin system of conventional technique.

CONSTITUTION: A curable powder mixture consists of a reaction product (A) consisting of a compd. with an epoxy equivalent of 160-600 having at least two 1,2-epoxide groups per one molecule (A1), aromatic dicarboxylic acid or a mixture of it and a compd. selected from the group consisting of (cyclic) aliphatic dicarboxylic acid, monocarboxylic acid and/or monohydric phenol (A2) and, if necessary, a cyclic acid anhydride (A3) and a curing agent (B) (however, a carboxyl group-containing polymer is not contained as this curing agent).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-340827

(43) 公開日 平成6年 (1994) 12月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	PNR			
C 0 8 G 59/16	NHH			
C 0 9 D 163/00	P J M			

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-49165	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・メイン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年 (1994) 3月18日	(72) 発明者	マンフレート・マルテン ドイツ連邦共和国、55126 マインツ、ア ム・アイスケラー、55
(31) 優先権主張番号	P 4 3 0 9 1 9 6 : 2	(72) 発明者	デイトマール・フインク ドイツ連邦共和国、65232 タウヌスシュ タイン、シユウアルツウアルトストラーセ 、44
(32) 優先日	1993年3月22日	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

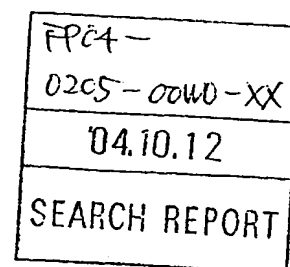
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性粉末混合物

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性がありそして従来技術の公知の粉末樹脂系よりも明らかに高い反応性を示す粉末混合物を製造する。

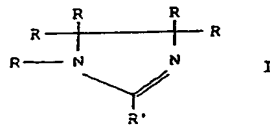
【構成】 A) A 1) 分子当たり少なくとも2つの1, 2-エポキシド基および160~600のエポキシ当量の化合物、およびA 2) 芳香族ジカルボン酸それぞれ、(環状) 脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および／または一価フェノール類より成る群から選ばれた化合物との混合物、およびA 3) 場合によっては環状酸無水物、より成る反応生成物および
B) 硬化剤 (但し、カルボキシル基含有ポリマーが硬化剤として含まれない) より成る硬化性粉末混合物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) A1) 分子当たり少なくとも2つの1, 2-エポキシ基を持つ160~600のエポキシ当量の化合物、および

A2) 芳香族ジカルボン酸またはそれと、(環状) 脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および/または一価フェノール類より成る群から選ばれた化合物との混合物、



〔式中、各Rは互に無関係に水素原子またはアルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルまたはヘテロ環残基であり、R'はRと同じかまたは一つまたは複数のアルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルまたはヘテロ環残基で置換されていてもよいアルキレンまたはアリーレン残基を意味し、その際二つまたはそれ以上の残基は場合によってはヘテロ原子によって連結されていてもよい。〕で表される化合物である、請求項第1項記載の硬化性粉末混合物。

【請求項3】 2-フェニルイミダゾーリンを成分B)として使用する請求項1に記載の硬化性混合物。

【請求項4】 硬化剤B)の量がA)とB)との合計を基準として0.01~60重量%である請求項第1項記載の硬化性混合物。

【請求項5】 成分A)が300~1,200のエポキシ当量を有する請求項1~4の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項6】 成分A)が0.01~20mg (KOH)/gの酸価を有する請求項1~5の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項7】 成分A)のガラス転移温度が少なくとも35℃である請求項1~6の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項8】 反応成分A1)が160~200のエポキシ当量を有する請求項1~7の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項9】 反応成分A2)が芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸を含有する請求項1~8の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項10】 反応成分A2)において使用される(環状)脂肪族カルボン酸が2~12、好ましくは6~8の炭素原子を有するものである請求項第1~9項の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項11】 A1)とA2)との反応生成物1モル当たり0.01~1モルの環状酸無水物A3)を使用する請求項1~10の何れか一つに記載の硬化性

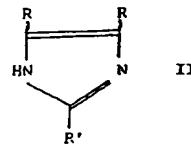
および

A3) 場合によっては環状酸無水物より成る反応生成物および

B) 硬化剤(但し、カルボキシル基含有ポリマーはこの硬化剤に含まれない)より成る硬化性粉末混合物。

【請求項2】 硬化剤B)として式IまたはII

【化1】



混合物。

【請求項12】 用いる環状酸無水物が無水コハク酸、無水フタル酸、Δ'-テトラヒドロフタル酸無水物およびヘキサヒドロフタル酸無水物より成る群から選ばれたものである請求項1~11の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項13】 慣用の添加物を含有する請求項1~12の何れか一つに記載の硬化性混合物。

【請求項14】 請求項1~12の何れか一つに記載の混合物を十分に硬化させることによって得られる被覆物で被覆された基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性粉末混合物およびこれによって被覆された基体に関する。

【0002】

【従来技術】粉末被覆剤はなかでも、キャンプ用具、冷蔵庫、庭園用家具および棚材の様な金属製家具の被覆および複雑な形状の作業用道具、自転車、マシンおよび他の金属製品の塗装に使用される。この方法で被覆される沢山の金属製品があるが、例えば合成樹脂も粉末塗装技術で塗装することができる。

【0003】他の被覆法に比較して粉末被覆技術は沢山の長所を有している。例えば粉末被覆は溶剤を用いずに行われるので、環境に優しくそして多大は費用がかからない。この方法は廃棄物の投棄、作業場所の安全性(可燃性溶剤が存在しないこと)、工業衛生および環境保護に関して有利でもある。更に被覆物が乾燥するのを待つ必要がない。被覆された物質は直接的に焼付炉に搬送し、それによって塗装工程全般に費やす時間が減る。

【0004】塗料の製造の他に、粉末樹脂は接着剤としても使用できる。これは、例えば揮発性成分を本質的に逃がることができない非多孔質物質、例えば金属を接合する必要がある場合に、有利である。

【0005】しかしながら溶剤不含でそして分解生成物を放出しない接着剤系は多孔質物質の加工にもますます有利に成っている。これらの要求はエポキシ樹脂を基礎

とする接着剤によって満足される。

【0006】熱硬化性粉末被覆剤系のうち、専らエポキシ樹脂混合物が使用される。このエポキシ樹脂は硬化剤、例えばアミン類、ポリアミド類、酸無水物、三弗化硼素錯塩またはジシアンジアミドと混合される。これらの混合物の多くは工業的用途を制限する欠点を有している。例えば、ポリエポキシド類および脂肪族アミン類の混合物は相当に速やかに固化し、使用する直前まで各成分が混ざるのを避けそして硬化過程の開始前に混合物を速やかに使用する必要がある。芳香族アミン類を使用することで加工時間を延ばすことが可能となるけれども、硬化に比較的高い温度および比較的に長い時間が再び必要とされる。更に、黄変現象が硬化温度で生じる。

【0007】ドイツ特許第2,248,776号明細書および同第2,731,335号明細書には、エポキシ樹脂を基礎とする粉末被覆剤の為に硬化剤としてイミダゾリン誘導体を使用することが開示されている。ドイツ特許第2,324,696号明細書にはポリカルボン酸の塩およびイミダゾリン誘導体を同じ目的の為に使用することが開示されている。エポキシドとイミダゾール化合物との付加物を粉末被覆剤の為に硬化剤としての使用することも公知である(ドイツ特許第1,910,758号明細書)。ヨーロッパ特許第387,692号明細書には、芳香族ジカルボン酸で変性されているポリエポキシドを基礎とする粉末被覆剤が開示されており、この被覆剤はカルボキシル基含有ポリエステルを用いて硬化される。

【0008】環境的観点および経済的考慮の両方が最近では、溶剤および分解生成物を含有しておらずそして極めて迅速に加工できる塗料および接着剤が必要とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 実地において、公知の粉末混合物および方法は十分に高い反応性を示さないで、多くの用途にとって従来の粉末混合物の硬化時間は長過ぎることが判っている。それ故に粉末被覆剤混合物はできるだけ短い時間にできるだけ低い温度で満足に硬化するべきである。別の要求は良好な貯蔵安定性である。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、驚くべきことに、貯蔵安定性がありそして従来技術から知られる粉末樹脂系よりも明らかに高い反応性を示す粉末混合物を製造することが特別なエポキシ化合物を使用することによって可能であることを見出した。このことは、特にヨーロッパ特許第387,692号明細書に従う粉末塗料に比較しても言える。本発明は、

A) A1) 分子当たり少なくとも2つの1,2-エポキシ基を持つ160~600のエポキシ当量の化合物、および

A2) 芳香族ジカルボン酸またはそれと、(環状)脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および/または一価フェノール類より成る群から選ばれた化合物との混合物、および

A3) 場合によっては環状酸無水物より成る反応生成物および

B) 硬化剤より成る硬化性粉末混合物に関する。

【0011】カルボキシル基含有ポリエステルはこの発明では硬化剤として含まれない。本発明に従って使用されるエポキシ化合物A)は分子当たり平均して少なくとも2つのエポキシ基を含有している。エポキシ当量は一般に300~1,200、好ましくは400~800、特に450~700であり、一方、酸価は一般に0.01~20、好ましくは0.01~2mg(KOH)/gである。更にエポキシドA)は500~10,000、好ましくは800~3,000の平均分子量M_n(数平均:ゲルクロマトグラフィーによって測定する)を有している。出発成分A1)、A2)および場合によってはA3)、そのモル比およびA)の分子量に依存して、これらのエポキシ化合物は少なくとも20℃、好ましくは少なくとも35~60℃のガラス転移温度(T_g)を有する固体生成物である。

【0012】エポキシ化合物A)は化合物A1)とA2)に従う酸または酸混合物との反応によって、例えば100~250℃、好ましくは140~180℃の温度に有利には触媒の存在下に酸素の排除下に2時間以上の間、各成分を加熱することによって製造される。

【0013】化合物A3)を使用する場合、この製法は一般に二段階で実施する。この場合の操作は、第一段階では、最初に上記の通りに、一般に20mg(KOH)/gより小さい、好ましくは2mg(KOH)/gより小さい酸価の生成物を製造する様に実施する。次いで、第二段階でA1)とA2)との反応生成物を、酸価が5mg(KOH)/gより小さく、好ましくは2mg(KOH)/gより小さくなるまで、100~200℃、好ましくは120~160℃の温度で酸素の排除下に2時間以上、各成分を加熱することによって反応させる。

【0014】成分A1)として本発明に従って使用される1,2-エポキシ化合物は1分子当たり平均して少なくとも2つの1,2-エポキシ基を有しており、要するにポリエポキシ化合物でありそして一般に少なくとも10℃のガラス転移温度を有している。これらは飽和かまたは不飽和でありそして脂肪族、脂環式、芳香族およびヘテロ環式でありそして水酸基を含有していてもよい。更に、混合または反応条件のもとでいかなる有害な副反応の原因にもならない置換基、例えばアルキルまたはアリール置換基、エーテル基等を含有していてもよい。この成分A1)は160~600のエポキシ基当量を有している。

【0015】かかる化合物A1)の例には、多価フェノ

ール類、例えばレゾルシノール、ハイドロキノ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルメタンの異性体混合物(ビスフェノールF)、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン(ビスフェノールA)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-第三ブチルフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルを基礎とするもの、およびまた上記の化合物の水素化、塩素化および臭素化生成物より成るもの、ノボラック(即ち、一価または多価フェノール類とアルデヒド類、特にホルムアルデヒドとの酸触媒の存在下での反応生成物)より成るものがある。

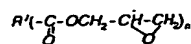
【0016】多価アルコール類のポリグリシジルエーテルはA1)として適している。上げることのできる多価アルコールの例にはトリメチロールプロパンおよび2, 2-ビス(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンがある。

【0017】グリシジル基を含有しそして成分A1)と相容性のある固体のアクリレート樹脂、例えばグリシジルメタクリレートを基礎とする適当なポリマーも適している。

【0018】A1)として適する他の化合物には、式

【0019】

【化2】



【0020】〔式中、R'は炭素原子数40まで、好ましくは10までの直鎖状のまたは枝分かれした飽和または不飽和の炭化水素残基または置換されたまたは非置換のフェニル残基でありそしてnは少なくとも2、好ましくは2~5である。〕で表される(ポリ)グリシジルエステルの如きものがある。ポリカルボン酸のかゝるポリグリシジルエステルは、エピクロルヒドリンまたは類似のエポキシ化合物と脂肪族、脂環式または芳香族ポリカルボン酸、例えば樟酸、アジピン酸、グルタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および二量体化脂肪酸との反応によって得られる。かゝるエステルの例にはジグリシジルテレフタレートおよびジグリシジルヘキサヒドロフタレートがある。

【0021】トリグリシジル-イソシアヌレートおよび

／またはそのオリゴマーおよびトリグリシジル-ウラゾールおよびそのオリゴマーおよび相応する混合物の如き化合物もポリエポキシD A1)として適する。

【0022】これらのポリエポキシD化合物は相互の混合物としておよび場合によってはモノエポキシDとの混合物としても使用でき、その際に1, 2-エポキシD化合物の混合物が少なくとも10℃のガラス転移温度を有することを保証するように注意する。比較的に低いガラス転移温度を有する1, 2-エポキシD化合物を混合物状態で使用する場合には、これらを僅かな割合でしかそして相応する高融点の1, 2-エポキシD化合物と組合せてしか使用することができず、従って化合物A)のガラス転移温度は少なくとも10℃である。

【0023】適するモノエポキシDの例にはエポキシ化されたモノ不飽和の炭化水素(プチレンオキシド、シクロヘキサンオキシドおよびスチレンオキシド)、ハロゲン含有エポキシD、例えばエピクロルヒドリン、一価アルコール(メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルおよびドデシルアルコール)のエポキシエーテル類、一価フェノール類(フェノール、クレゾールおよび他のo-またはp-置換フェノール類)のエポキシエーテル、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、不飽和アルコールまたは不飽和カルボン酸のエポキシ化エステルおよびグリシドアルデヒドのアセタール類がある。

【0024】適する融点の他のエポキシ化合物はハンドブックの“Epoxidverbindungen und Epoxidharze (エポキシ化合物およびエポキシ樹脂)”, A. M. Paquin, Springer Verlag, ベルリン1958, 第IV章; Lee, Neville “Handbook of Epoxy Resins (エポキシ樹脂のハンドブック)”, 1967, 第2章; およびWagner/Sarx, “Lackkunharze (塗料用樹脂)”, Carl Hanser Verlag (1971), 第174頁以降に説明されている。

【0025】有利なエポキシ化合物A1)には以下のものがある:

- 脂肪族または脂環式ポリヒドロキシ化合物、例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール等のポリ(エポキシアルキル)エーテル;
- エピハロヒドリン、例えばエピクロルヒドリンとモノマーの多価フェノール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ヒドロキノ、レゾルシノール、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン等との反応生成物、およびトリスグリシジル-イソシアヌレート;

— 多価フェノール化合物、例えばフェノールおよび／またはクレゾール類とホルムアルデヒドとの縮合反応で得られるノボラックおよびレゾールのグリシジルエーテル類；

— ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のポリグリシジルエステル、ポリエステルから誘導されるポリグリシジルエステル、または遊離カルボン酸基含有化合物。

【0026】A1)としてビスフェノールAとエピクロロヒドリンとを基礎とし160～600、好ましくは160～200の範囲内のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を用いるのが特に有利である。

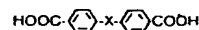
【0027】化合物A2)は芳香族ジカルボン酸またはこれら芳香族ジカルボン酸と(環状)脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および／または一価フェノール類との混合物である。

【0028】使用される芳香族ジカルボン酸の例にはテレフタル酸、イソフタル酸、o-フタル酸または種々のナフタレンジカルボン酸、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸がある。本発明で特に有利なのはテレフタル酸である。芳香族ジカルボン酸の混合物も使用することができる。

【0029】他の適する芳香族カルボン酸には式

【0030】

【化3】



【0031】〔式中、Xは化学結合、炭素原子数1～6のアルキレン残基またはO、SO₂またはCOである。〕で表されるものがある。

【0032】(環状)脂肪族ジカルボン酸という言葉は適当な脂肪族—または脂環式酸およびその混合物を包含するべきである。脂肪族残基が一般に1～20、好ましくは2～12の炭素原子を持つ脂肪族ジカルボン酸の例には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびドデカン二酸がある。

【0033】脂環式残基が一般に5～12、好ましくは6～8の炭素原子を持つ適する脂肪族カルボン酸の例には種々のシクロヘキサンジカルボン酸異性体、ヘキサヒドロフタル酸およびテトラヒドロフタル酸がある。

【0034】一般に3～20、好ましくは3～12の炭素原子を含む適するモノカルボン酸の例には安息香酸、α-またはβ-ナフトール酸、o-、m-およびp-トリル酸、アニス酸、ベラトルム酸(veratric acid)、およびまた枝分かれしたまたは直鎖状の脂肪族モノカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、トリアルキル酢酸、例えばネオ酸C5(2,

2-ジメチルプロピオン酸)、ネオ酸C10またはヒドロキシモノカルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸およびジメチロールプロピオン酸がある。

【0035】一価フェノール類は単環でもまたは多環でもよい。挙げることのできる例にはフェノール、o-、m-およびp-クレゾール、キシレノール類、グアイアコール、チモール、カルバクロール、α-またはβ-ナフトール、p-第三ブチルフェノール等がある。

【0036】成分A2)が芳香族ジカルボン酸と(環状)脂肪族ジカルボン酸、モノカルボン酸および／または芳香族アルコール類である場合には、芳香族ジカルボン酸の他に存在しているこれら成分の量は芳香族ジカルボン酸を基礎として一般に0.1～20重量%、好ましくは1～5重量%である。

【0037】成分A1)およびA2)は、エポキシドとカルボキシル基との当量比が6:5～2:1、好ましくは3:2～2:1であるような量で一般に使用される。A3)を追加的に用いる場合には、A1)およびA2)の反応生成物1モル当たり一般に0.01～1モル、好ましくは0.1～0.4モルの環状酸無水物A3)を使用する。

【0038】適する環状ポリカルボン酸無水物A3)は、主として、場合によっては置換基、例えばハロゲン原子、特に塩素原子、およびカルボキシル基を含有していてもよい4～20、好ましくは4～10の炭素原子を持つものである。これらは(環状)脂肪族—、オレフィン系不飽和—または芳香族ポリカルボン酸から誘導される。ここに挙げることのできる例には無水コハク酸、アルケニルコハク酸無水物、例えばドデセニルコハク酸無水物、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸(=メチルマレイン酸無水物)、ジクロロマレイン酸無水物、無水アコニット酸(=1-プロペン-1,2,3-トリカルボン酸-1,2-酸無水物)、トリカルバリル酸無水物(=プロパン-1,2,3-トリカルボン酸無水物)、無水イタコン酸(=メチレンコハク酸無水物)、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、Δ'-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-Δ'-テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、3,6-エンドメチレン-Δ'-テトラヒドロフタル酸無水物(=無水ナジカン酸)、4-メチル-3,6-エンドメチレン-Δ'-テトラヒドロフタル酸無水物(=メチルナジカン酸無水物)、3,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-3,6-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸無水物(=クロルエンジカルボン酸無水物)、2モルの無水マレイン酸と1モルの1,4-ビス(シクロペンタジエニル)-2-ブテンとのデールス・アルダー付加物または無水マレイン酸と共役脂肪酸、例えば2,4-ヘキサジエン酸(=ソルビン酸)、9,11-オクタデカジエン酸(=リシネン酸)、9,11,13-オクタ

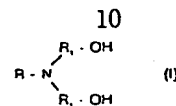
デカトリエン酸 (=エレオステアリン酸)、9, 11, 13, 14-オクタデカテトラエン酸等、およびまた芳香族ポリカルボン酸無水物、例えば無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物がある。しかしながら、融合している異なる環の上に各カルボキシル基が存在して造られるカルボキシル環を有する他の環状ポリカルボン酸無水物を用いることも可能であり、かかる化合物の一つの例には1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物がある。

【0039】特に有利なのは無水コハク酸、無水フタル酸および、デールスアルダー付加反応によって安価な石油化学原料から得ることのできる脂環式ジカルボン酸無水物、例えば Δ^1 -テトラヒドロフタル酸無水物またはヘキサヒドロフタル酸無水物である。

【0040】成分A2)のカルボキシル基と成分A1)のエポキシ基との反応を目標とし且つ促進するために使用できる触媒の例には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、クロム化合物、例えば CrCl_3 、 CrO_3 、クロム-アセチルアセトナート、イミダゾール類、第四アンモニウムおよびホスホニウム化合物、例えばベンジルトリメチルアンモニウム-クロライド、テトラエチルアンモニウム-クロライド、テトラメチルアンモニウム-クロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウム-クロライド、メチルトリフェニルホスホニウム-沃化物、トリフェニル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウム-ヒドロキシド、エチルトリフェニルホスホニウム-アセテート、トリフェニルエチルホルホニウム-プロマイドおよび有機ホスファン、例えばトリフェニルホスファン、トリシクロヘキシルホスファン、トリブチルホスファンおよびシクロヘキシルオクチルホスファン、および芳香族アミン類、例えばN, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、およびアミン類、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-メチル-ピペリジン、N-アルキルアミン類、例えばN-ブチルアミン、およびアルカノールアミン類、例えばジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミンおよびジ(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)アルキルアミン類、例えばジ(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ブチルアミンがある。本発明で特に有利な化合物は式(1)

【0041】

【化4】



【0042】〔式中、Rは水素原子、炭素原子数1~18、好ましくは1~4の枝分かれしたまたは直鎖状のアルキル残基、炭素原子数5~12、好ましくは5~8の脂環式アルキル残基であるかまたはまたは-R₁OHに等しく、R₂は追加的に置換基-OR₂を有していてもよい炭素原子数2~6、好ましくは2または3の枝分かれしたまたは直鎖状のアルキル残基であるかまたは置換されたまたは非置換の芳香族環である。〕で表されるものである。

【0043】式(1)の特に有利な代表例はトリイソプロパノールアミンおよび/またはトリエタノールアミンである。これらの触媒は、A1)とA2)との合計を基準として一般に0.01~1%、好ましくは0.05~2%の量で使用される。

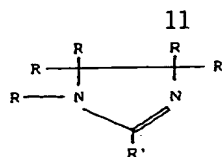
【0044】A1)およびA2)および場合によってはA3)より成るこれら反応生成物は公知のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールAまたはビスフェノールFを基礎とするものとの混合物としても使用できる。

【0045】適する硬化剤B)は、全く一般的には、この目的で知られているあらゆる化合物、特に酸無水物系硬化剤、例えば無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジク酸無水物(メチル-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸無水物の異性体の慣用名)、クロレンド(HE T)酸無水物(=3, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-3, 6-エンドメイレンテトラヒドロフタル酸無水物)、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、ドイツ特許第2, 556, 182号明細書の成分B)に従う硬化剤、ドデセニルコハク酸無水物、イソオクテニルコハク酸無水物等; ジシアンジアミド、例えばSKW Trostberg社でDyhardなる商品名を付して製造されるもの; フェノール系硬化剤、例えばD. E. H. 80、D. E. H. 82、D. E. H. 84の如きDow-硬化剤; イミダゾール-またはイミダゾーリン化合物のカルボン酸塩、エポキシ化合物とイミダゾール-またはイミダゾーリン化合物またはそのカルボン酸塩との反応によって得られる溶解性で可溶性の付加物(ドイツ特許第1, 910, 758号明細書参照)がある。カルボキシル基含有ポリエステルは硬化剤から除外される。

【0046】有利な硬化剤はイミダゾーリン類またはイミダゾール類、特に式(1)

【0047】

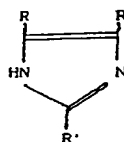
【化5】



【0048】〔式中、各Rは互に無関係に水素原子またはアルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルまたはヘテロ環残基であり、R'はRと同じかまたは、一つまたは複数のアルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルまたはヘテロ環残基で置換されていてもよいアルキレンまたはアリーレン残基を意味し、その際に二つまたはそれ以上の残基は、場合によってはヘテロ原子によって、連結されていてもよい。〕で表されるもの、および/または式 (II)

【0049】

【化6】



【0050】〔式中、RおよびR'は式 (I) に定義されている通りである。〕で表されるものである。適するイミダゾール類の個々の例には以下のものがある：2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、2-(o-トリル)イミダゾール、2-(p-トリル)イミダゾール、テトラメチレンビスイミダゾール、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレンビスイミダゾール、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレンビス-4-メチルイミダゾール、1, 2-フェニレンビスイミダゾール、1, 3-フェニレンビスイミダゾール、1, 4-フェニレンビスイミダゾールおよび1, 4-フェニレンビス-4-メチルイミダゾール。これらのイミダゾール類のあらゆる所望の混合物を用いることも可能である。

【0051】適するイミダゾール類の例には、イミダゾール自身、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1-プロピルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-ブチルイミ

12

ダゾール、2-オクチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-シクロヘキシルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、4, 5-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-2-イソプロピルイミダゾール、4-ブチル-5-エチルイミダゾール、2-シクロヘキシル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-エチル-4-フェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリメチルイミダゾール、2, 4, 5-トリシクロヘキシルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾールおよびベンズイミダゾールおよびそれらの誘導体がある。イミダゾール類の所望のあらゆる混合物も使用することができる。

【0052】本発明の粉末混合物中の硬化剤の量は硬化剤の性質に依存しておりそして広い範囲内で変動し得る。硬化剤の量は、A) とB) の二つの成分の合計を基準として一般に0.01~60重量%、好ましくは0.5~40重量%である。

【0053】更に本発明の硬化剤は、粉末被覆剤にとって慣用の添加物、例えばレベリング剤、クレーター形成防止剤、染料、顔料、フィラー、艶消剤、チキソトロップ剤、脱泡剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、失活剤 (遊離基捕そく剤、例えばN-アルキル置換ピペリジン類)、架橋触媒、可塑剤、追加的硬化剤、追加的硬化性樹脂およびこれらの類似物を含有していてもよい。これらの添加物は一般に、粉末被覆剤混合物全体を基準として一般に0~50重量%、好ましくは0.1~40重量%の量で使用される。ここではあらゆる液状またはペースト状の添加物を使用することができ、中でも高活性珪酸との混合物として、マスターバッチとして使用することができる (ドイツ特許第2, 202, 907号明細書参照)。

【0054】使用できるレベリング剤には例えばアセタール類、例えばポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトブチラールおよびこれらの類似物、ポリエチレングリコール類およびポリプロピレングリコール類、シリコーン樹脂、脂肪酸および芳香族カルボン酸の亜鉛石鹸の混合物、特にポリアクリレート類を基礎とする市販の製品がある。レベリング剤は成分A) に0.1~4重量%、好ましくは0.2~2.0重量%の量で添加することができる。

【0055】無機または有機のいずれの種類でもよい染料または顔料の挙げることのできる例には、二酸化チタンおよび酸化亜鉛がある。有機染料/顔料は勿論、硬化温度で安定しておりそして色相にどんな過度の変化もも

たらさないものから選択すべきである。

【0056】適するフィラーの例には粉碎された石英、珪酸塩、チョーク、石膏およびこれらの類似物がある。安定剤は、局所的に著しく分解するのを防止しそして細孔の形成を減らす芳香族ケトン類、例えばベンゾインもある。これらは、あらゆるバインダー混合物を基準として一般に0.1~3重量%、好ましくは0.2~2重量%の量で添加する。

【0057】試験、加工および実際の用途の為に本発明の粉末状混合物を製造する為には、個々の成分を一般に互いに混合する。液状成分を使用する場合には、固体成分を細かく粉碎しそして液状成分をこれに混入し、均一にする。本発明の硬化性混合物を製造する為には、各成分を混合後に溶融物中で均一化する。これは適当な装置、例えば加熱可能な混練装置、ダブルZ型ミキサーまたは押出機、好ましくは後者において行うことができ、その際に押出温度は最大剪断力が混合物に作用するように選択する。本発明では130℃の上限温度を超えるべきでない。触媒を用いる場合には成分A)またはB)にこれらを添加するのが有利であり得る。これは、例えば成分A)の製造の際に添加してもよい。

【0058】次に均質化された混合物を室温に冷却しそして、適当に予備細分化した後に、粉碎して硬化可能な粉末混合物(粉末被覆剤)を得る。その際に目標とする平均粒度は使用目的に依存して約40~90μmであるが、約50μmが有利である。場合によって存在する90μmより大きな粒子は分級によって除く。

【0059】こうして製造される粉末被覆剤は適当な基材、例えば金属、木材、ガラス、コンクリート、プラスチック、セラミックス等に公知の方法、例えば静電粉末吹付塗装法、摩擦電気法による粉末塗装、流動層焼結法、静電気流動層焼結法によってまたは火炎吹付法によって塗布することができる。

【0060】粉末被覆物を上記の方法の一つによって塗布した後に、塗装された加工物を充分に硬化させるために90~270℃、好ましくは120~220℃の温度に加熱する。充分な硬化が達成されるその際の加熱時間は一般に0.5~60分である。得られる被覆物は塗料技術の意味で良好な性質、例えば良好な機械的性質、良好な耐薬品性、良好な耐候性、良好な接着性等に特徴がある。従って本発明の粉末被覆剤は金属、ガラスおよびセラミックの様な非被覆材に特に適している。

エポキシ当量

粘度(25℃)

【ブチルジグリコールに溶解した40%濃度(DIN53,015)】

融点

(DIN53,015に従う毛管法)

ガラス転移温度

エポキシ樹脂II(本発明に従う)

製法

【0061】更に本発明の混合物は接着剤としても使用できる。接着組成物の製造は原則として、粉末被覆混合物について説明されているのと同様に実施される。換言すれば、固体エポキシ樹脂(成分A)を最初に細分化しそして次に硬化剤と一緒に、他のものとのよくかき混ぜ、各成分の均質な分布が保証される様に注意する。

【0062】得られる調製物の場合によっては上記の慣用の添加物、例えばフィラー、顔料、染料およびこれらの類似物と混合してもよい。本発明の混合物は非常に色々の物質、例えば金属、軽金属、また非金属物質、例えばセラミック、ガラス、皮革、ラバー、木材、プラスチック等を同じものとまたは他の物質と接合するのに使用できる。これらは金属と他の物質とのサンドイッチ構造を形成するのに使用できる。

【0063】本発明の混合物は、その高い反応性の為に、接着剤および被覆組成物として特に適している。特に有利にも、木材(チップボード、合板等)および繊維材料、例えばポリエステル繊維(Trevira:登録商標)製のものより成るサンドイッチ構造系を造ることが可能とされる。接着工程の過程で繊維材料はバインダー系に完全に埋め込まれ、均一な表面を形成しそして基体に適切に接合される。こうして得られる積層体は、比較的薄い材料の場合ですら、普通のチップボードまたは合板に比較して高い曲げ強度を有している。この様なやり方によって、普通の材料に比較して同じ品質で僅かな重量の板を製造することが可能とされる。

【0064】本発明の混合物を接合のために用いた場合には、静電気手段によって、例えば電着粉末吹付ガンを用いて塗布することができる。この様に、均一に薄い被覆(例えば塗膜)を塗布することが可能である。本発明の混合物の個々の成分は低温で速やかに反応するので、速い生産速度を達成することができる。

【0065】本発明の優れた長所は、黄変、燃焼およびガス漏れを回避できることにある。非被覆物質の上の粉末混合物の硬化は一般に120~220℃、好ましくは130~210℃の温度で2~60分の充分な時間の間に行う。

【0066】

【実施例】

40 エポキシ樹脂I(比較例)

粉末塗料を製造する為の、以下の特徴を持つ市販のビスフェノールA-エポキシ樹脂:

約800

約500mPa.s

約70℃

約50℃

183のエポキシ当量の1,552gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂(8.48当量)および352g

15

のテレフタル酸(4.24当量)を、四首フラスコ中で窒素ガス雰囲気で攪拌しながら170℃に加熱し、2gのトリエタノールアミンを添加しそしてこの混合物を170℃に維持する。4時間後に酸価は0.6mg(KOH)/gでありそしてエポキシ当量は459である。次に反応生成物を140℃に冷却しそして97gのテトラ

特徴的データ:

エポキシ当量

酸価(トルエン/エタノール)

粘度(25℃)(40%濃度ブチルジグリコール溶液)

ガラス転移温度

エポキシ樹脂III(本発明に従う)

製法

183のエポキシ当量の1,549gの液状ビスフェノールA-エポキシ樹脂(8.46当量)および448gのテレフタル酸(5.39当量)を、四首フラスコ中で窒素雰囲気下で攪拌しながら170℃に加熱し、2gのト

特徴的データ:

エポキシ当量

酸価(トルエン/エタノール)

粘度(25℃)(40%濃度ブチルジグリコール溶液)

ガラス転移温度

実施例1

ゲル化時間の測定

ゲル化時間をDIN16,916、第2部(1987年9月)、5.7.1章、“B段階の測定”に従って180℃で測定した。本発明の種々の混合物の結果を従来技術のそれと比較して表1および2に総括掲載する。

16

ヒドロフタル酸無水物(0.64モル)を添加する。温度を140℃に維持する。1.5時間後に酸価は1.4mg(KOH)/gである。更に1時間後に、フラスコを空にすることによって反応を終了する。

【0067】

582

0.5mg(KOH)/g

541mPa.s

43.4℃

リエタノールアミンを添加しそしてこの混合物を170℃に維持する。7時間後に酸価は0.6mg(KOH)/gである。更に1時間後に、フラスコを空にすることによって反応を終了する。

【0068】

688

0.3mg(KOH)/g

443mPa.s

49.9℃

【0069】本発明の粉末混合物は従来技術のエポキシ樹脂を含有する混合物と比較して驚くほど短いゲル化時間を示す。これは、使用される本発明の混合物の高い反応性の目安であり、全ての系の反応速度へのエポキシ樹脂成分Aの大きな影響を実証している。

【0070】

表1 180℃でのゲル化時間の測定

エポキシ樹脂	硬化剤	100部のエポキシ樹脂当たりの硬化剤の部数	秒
I II	2-ヘプタデシルイミダゾール 2-ヘプタデシルイミダゾール	0.5	>600 69
I II III	2-ヘプタデシルイミダゾール 2-ヘプタデシルイミダゾール 2-ヘプタデシルイミダゾール	1	>600 47 70
I II	2-ヘプタデシルイミダゾーリン 2-ヘプタデシルイミダゾーリン	2.5	725 64
I II	2-ウンデシルイミダゾール 2-ウンデシルイミダゾール	2.5	>600 45
I II	2-エチル-4-メチルイミダゾーリン 2-エチル-4-メチルイミダゾーリン	1	219 35
I II	2-メチルイミダゾーリン 2-メチルイミダゾーリン	0.5	>600 93
I II	2-メチルイミダゾーリン 2-メチルイミダゾーリン	1	282 25
I II	2-フェニルイミダゾーリン 2-フェニルイミダゾーリン	2.5	85 46
I II III	2-フェニルイミダゾーリン 2-フェニルイミダゾーリン 2-フェニルイミダゾーリン	2.5	337 42 57
I II	硬化剤B31 (ヒュルス社) 硬化剤B31 (ヒュルス社)	1	>600 162
I II III	硬化剤B31 (ヒュルス社) 硬化剤B31 (ヒュルス社) 硬化剤B31 (ヒュルス社)	2.5	324 37 68
I II III	硬化剤B68 (ヒュルス社) 硬化剤B68 (ヒュルス社) 硬化剤B68 (ヒュルス社)	2.5	>600 149 196

I	硬化剤B55 (ヒュルス社)	2.5	>600
II	硬化剤B55 (ヒュルス社)		147
III	硬化剤B55 (ヒュルス社)		195
I	硬化剤EH694 (ヘキスト社)	15	>600
II	硬化剤EH694 (ヘキスト社)		67
III	硬化剤EH694 (ヘキスト社)		65
I	無水トリメリット酸	6	587
II	無水トリメリット酸		115
III	無水トリメリット酸		180
I	無水ピロメリット酸	5	314
II	無水ピロメリット酸		83
III	無水ピロメリット酸		125
I	ジシアンジアミド	2.7	684
II	ジシアンジアミド		246
III	ジシアンジアミド		370
I	Dyhard (登録商標) 100 ^{*)}	2.7	623
II	Dyhard 100		157
III	Dyhard 100		251

*) 製造元: SKW Trostberg

硬化剤B31: 環状アミジン

硬化剤B55: } ポリカルボン酸の塩と環状アミジン

硬化剤B68: }

Dyhard 100: ジシアンジアミド

実施例2

92重量部のエポキシ樹脂IIおよび8重量部の硬化剤B31〔ヒュルス・アー・ゲー (Huels AG) の環状アミジン〕を、＜5mmの粒度のMTI混合物中に混入しそして10～15秒の滞留時間で80℃で押出成形し、そしてバインダー／硬化剤－混合物の液状溶融物を、押出機中で分散させた直後に、カレンダー装置にTrevira織物と一緒に通し、その過程で液状の溶融物を繊維織物上に一様に分布させる。

【0071】被覆された繊維織物を更に加工または接合すう前に周囲温度で貯蔵する。粉末混合物で処理した織物を打抜きし、切断しそして200℃で40秒に亘って40barの圧力のもとでチップボードに接合する。選択された方法条件のもとで粉末混合物を溶融し、この基体（チップボードおよび織物）を非常に良く湿潤させそして次に十分に硬化させる。このやり方でTrevira織物は完全に結合剤系に埋め込まれ、均一な表面が形成されそして基体に最適に接着する。

【0072】実施例3

92重量部のエポキシ樹脂IIおよび8重量部の硬化剤B

31〔ヒュルス・アー・ゲー (Huels AG) の環状アミジン〕を、MTI混合物中で混入して＜5mmの粒度にしそして10～15秒の滞留時間で80℃で押出成形する。100℃で出てくる押出成形物を冷却し、粉碎し、細分化しそして分級して、＜125μmの粒度に分級する。

【0073】このようにして得られる粉末混合物は、静電気粉末吹付ガンを用いてTrevira織物に塗布しそして被覆された物質を、

40 a) 粉末状混合物が塗布されたTrevira織物を積層すべきチップボードの上にただちに押しつけそして接合するかまたは

b) 粉末混合物をTrevira織物の上で100℃で2分間、溶融し、中間貯蔵しそして次にそれをチップボードに接合することによって更に加工する。

【0074】この様に処理された織物をチップボードに対して加圧（40bar）下に200℃で40秒に接合する。選択された方法条件のもとで粉末混合物を溶融し、この基体（チップボードおよび織物）を非常に良く湿潤させそして次に十分に硬化させる。

50

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス・ゴードアウ
ドイツ連邦共和国、65399 キートリッヒ、
ハルプッリターストラーセ、9